Über

Para Aethoxyphenylisocyansäureester.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Georg Schoene,

wissenschaftlicher Hülfsarbeiter

bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

aus Schandau.

Dresden.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1895.

Über

Para Aethoxyphenylisocyan-säureester.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Georg Schoene,

wissenschaftlicher Hülfsarbeiter
bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,
aus Schandau.

Dresden.
Lehmannsche Buchdruckerei.
1895.

Referent: **Professor Dr. Michaelis.**

Seiner

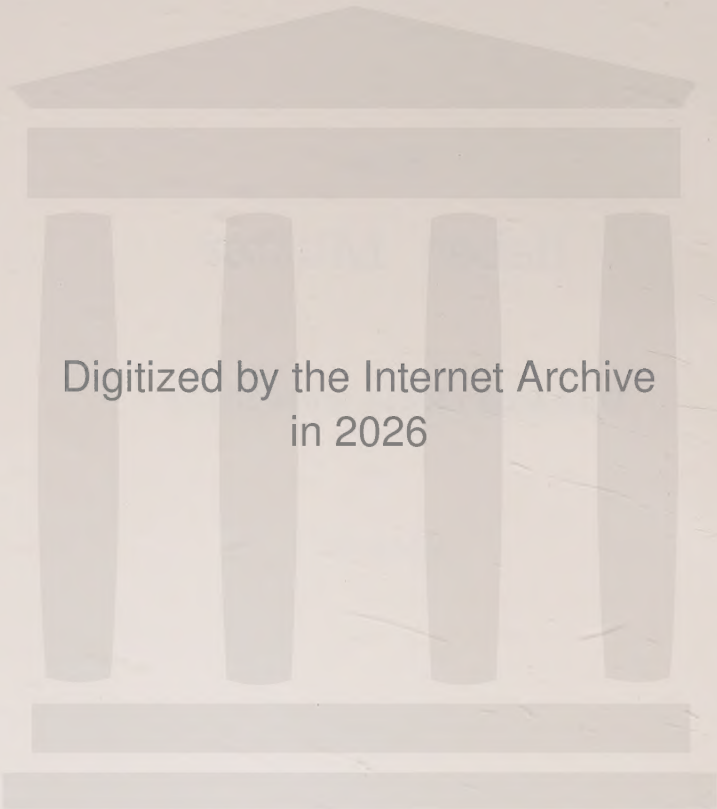
lieben Mutter

in

Dankbarkeit gewidmet

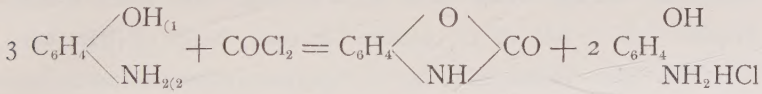
vom

Verfasser.

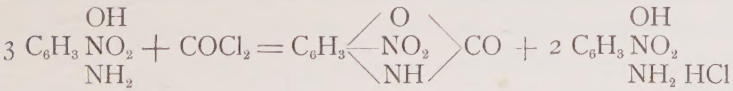

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0011

Über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenole sind grundlegende Arbeiten im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden. Schmitt[1]) hatte gefunden, dafs bei der Einwirkung dieses Reagens auf o-Amidophenol das o-Carbonylamidophenol entsteht, indem je ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und der Amidogruppe mit dem Chlor des Chlorkohlenoxyd zwei Moleküle Salzsäure bilden, während das Carbonyl die freigewordenen Affinitäten am Sauerstoff und an der Imidgruppe sättigt.



Diese Ringschliefsung findet ebenfalls statt, wenn das Amidophenol noch eine Nitrogruppe enthält.[2])



Eine Reaktion, die ihrem Wesen nach ebenfalls hierher gehört, ist die folgende von Gatterman.[3]) Beim Leiten von Chlorkohlenoxyd in geschmolzenes salzsaures Anilin werden die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe zur Salzsäure-

[1]) Schmitt, Journ. f. pr. Ch. N. F. 42, 449. Ber. 20, 177.
[2]) Palm, Inaug.-Diss. Jena 1890.
[3]) Ber. 17. 1284.

bildung verwendet und das Carbonyl legt sich in doppelter Bindung an den Stickstoff; es entsteht das Phenylisocyanat.

$$C_6H_5CH_2 + COCl_2 = C_6H_5N = CO + HCl.$$

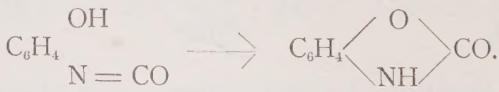
Nun ist bekannt,[1]) dafs beim Leiten von Chlorkohlenoxyd in Salmiak bei einer Temperatur von 400° Harnstoffchlorid gebildet wird

$$NH_3HCl + CO\,Cl_2 = CO\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Ferner geben Gattermann und Schmidt[2]) an, dafs bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amine der Fettreiche alkylierte Harnstoffchloride entstehen.

$$C_2H_5NH_2\,HCl + CO\,Cl_2 = CO\begin{matrix}Cl\\NH\,C_2H_4\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Es scheinen somit die Amine der Fettreiche die Neigung zu haben, mit Chlorkohlenoxyd zu Harnstoffchloriden sich zu vereinigen, während die der aromatischen Reihe eher Isocyansäureester bilden, wenn nicht der Charakter des Isocyansäurekopfes — N = CO durch andere Gruppen beeinträchtigt wird, wie bei dem Isomerem des o-Oxyphenylisocyansäureesters, dem Schmitt'schen o-Carbonylamidophenol. Die doppelte Bindung wird hier durch Verschiebung des Wasserstoffatoms vom Hydroxyl zum Stickstoff gesprengt und es tritt Ringbildung ein.



J. Berlinerblau[3]) versuchte nun, die Studien über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenole auf deren Ester zu erweitern. Er liefs auf 1 Teil Chlorkohlenoxyd als

[1]) Gattermann, Ber. 20 858.
[2]) Ber. 20 118.
[3]) D. R. P. 63485 Bl. 12. Chem. Centralbl. 1892. I. 704.

eine ca. 20 % Lösung in Toluol 2,5 Teile p-Phenetidin einwirken und behauptete, das Reaktionsprodukt sei ein Harnstoffchlorid von folgender Konstitution:

$$CO\begin{matrix} Cl \\ NH\,C_6H_4\,OC_2H_5 \\ 1 \qquad\quad 4 \end{matrix},$$

und die Reaktion verlaufe nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + CO\,Cl_2 = C_6H_4\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NHCOCl \end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix} NH_2\,HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Mir wurde von Herrn Geh. Rath Schmitt der Auftrag zu Teil, die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf p-Phenetidin sowie das resultierende Reaktionsprodukt genau zu untersuchen.

Para Phenetidin — Para Amidophenoläthyläther —

$$C_2H_5O\,C_6H_4\,NH_2$$
$$\qquad\quad 1 \qquad\quad 4$$

wird erhalten, wenn man p-Nitrophenol $OH\,C_6H_4\,NO_2$ äthyliert[1], und das gebildete p-Nitrophenetol $C_2H_5OC_6H_4NO_2$ reduziert.[2])

Zur Darstellung des p-Nitrophenetol kann in der Weise verfahren werden, dafs man p-Nitrophenolkalium mit äthylschwefelsauren Kalium im eisernen Autoklaven ca. 24 Stunden auf 150° erhitzt. Zu einer beschleunigteren Darstellung mit fast quantitativer Ausbeute verfuhr ich folgendermafsen:

150 g p-Nitrophenol wurden mit der quantitativen Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflufskühler erhitzt. Während des Siedens liefs ich allmählich 180 g Jodäthyl einfliefsen; die Umsetzung ist nach 12 Stunden beendigt. Nach dem Erkalten finden sich in der Lösung centimeterlange Kristalle des p-Nitrophenetol; von diesen wurde die Mutterlauge abgegossen und

---

[1]) Groll. Journ. f. pr. Ch. N. F. 12. 207.

[2]) Hallock. Am. Chem. Journ. 1. 272.

deren Alkohol bis auf etwa ein Viertel seines Volumens abdestilliert. Aus dem noch warmen Rückstande fällt man mit Wasser aus, filtriert und wäscht gut.

Das so erhaltene p-Nitrophenetol, 94 bis 96 % der theoretischen Menge, ist genügend rein. Es wurde in Portionen von je 50 g nach Roussin mit Zinn und Salzsäure reduziert in der Weise, dafs das Nitrophenetol in wenig Alkohol heifs gelöst wurde. Zur Lösung kamen 70 g granuliertes Zinn und endlich 225 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. Die Reaktion verläuft äufserst heftig und mufs deshalb in einem geräumigen Kolben vorgenommen worden.

Nach dem Erkalten kristallisiert das Chlorzinndoppelsalz des salzsauren p-Phenetidin aus; es wurde abgesaugt und durch Waschen mit wenig Wasser von der anhaftenden Salzsäure möglichst befreit. Die Mutterlaugen wurden bis zur Trockne eingedampft.

Aus diesem Zinndoppelsalze kann das Zinn ausgefällt werden durch Schwefelwasserstoff. In Lösung bleibt das salzsaure Salz der Base, aus dem die Base selbst durch Zersetzen mit Alkali und Ausäthern gewonnen wird. Ich zog vor, die Base sogleich aus dem Zinndoppelsalze frei zu machen, indem ich das letztere mit stark konzentrirter Kalilauge schüttelte. p-Phenetidin schied sich als Öl ab und wurde durch Ausäthern fast quantitativ gewonnen. Es hatte einen Siedepunkt von von 245 ° bei 748 mm Druck.

Späterhin wurde ich der Mühe der Darstellung dieses Rohproduktes überhoben, da mir die Firma Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning dasselbe in dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung stellte.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf p-Phenetidin erhält man verschiedene Produkte, je nachdem die Base oder Chlorkohlenoxyd bei der Reaktion im Überschusse ist.

Leitet man in eine Benzollösung von p-Phenetidin unter Abkühlung Chlorkohlenoxyd ein, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein Körper aus, der aus Alkohol in glänzenden Nadeln kristallisiert, die bei 227° schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Benzol, löslich in Äther, heifsen Alkohol. Durch anhaltendes Kochen mit Alkalien wird p-Phenetidin frei.

Eine Analyse ergab folgende Daten:
0,23526 g Substanz lieferten 0,13785 g Wasser und 0,5838 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
C	68,0	67,69 %
H	6,66	6,51 %

Der Körper erwies sich als

sym. Di-p-Äthoxylphenyl-Harnstoff

$$CO\begin{matrix} NHC_6H_4OC_2H_5 \\ NHC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix},$$

entstanden nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + COCl_2 = CO(NHC_6H_4OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Wurde nun aber in eine ca. 20 % Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol unter guter Kühlung und stetem Rühren eine Benzollösung von p-Phenetidin eingetropft, so schied sich zunächst unter starker Wärmeentwicklung ein Kristallbrei aus, bestehend in der Hauptsache aus salzsauren Phenetidin und wenig des oben beschriebenen Diharnstoffs- Der Grund des Auftretens des letzteren soll unten beschrieben werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die bräunlich gefärbte Benzollösung von dem Kristallbrei abgesaugt und das Benzol zum gröfsten Teile abdestilliert. Es blieb ein dunkel gefärbtes Öl zurück, das ich bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren versuchte. Hierbei bemerkte ich, dafs bei dem Siedepunkte das Benzol, bei 80° bis 90° etwa, das Öl schon mit dem Benzole überging. Während die Temperatur stetig bis über 250° stieg destillierte unzersetzt ein farbloses Öl. Ein genauer Siedepunkt liefs sich auf diese Weise nicht feststellen, da das Lösungsmittel Benzol, das schwer vom Öle zu trennen ist, erniedrigend auf den Siedepunkt wirkt.

Die verschiedenen Fraktionen, ebenso wie das Rohprodukt, gaben mit Alkohol dieselben kristallinischen Körper, deren Schmelzpunkte übereinstimmten. Es war also anzunehmen, dafs die verschiedenen Fraktionen denselben Bestandtheil enthielten wie das Rohprodukt; dieses letztere kann demnach keine oder nur geringe Zersetzung erlitten haben.

Ferner schieden sich aus allen Fraktionen und aus dem in Benzol gelösten Rohprodukte nach längeren Stehen in geringer Menge Kristalle von demselben Schmelzpunkte aus.

Beim Destillieren des Öles im Vacuum, das trotz eingeworfener Platinspirale durch heftiges Stofsen sehr erschwert war, gelang es mir, den Siedepunkt desselben festzustellen. Auch hier bemerkte ich, dafs das Benzol aufserordentlich lange anhaftet. Nach dessen völliger Abdunstung destillierte konstant bei 169° und 150^{mm} Druck oder bei 150° und 50^{mm} Druck ohne Abspaltung irgend eines anderen Körpers ein farbloses Öl über, in welchem ein Gehalt an Chlor nicht nachgewiesen werden konnte.

Ich hatte bei der in Frage stehenden Reaktion 243 g p-Phenetidin angewendet und erhielt ca. 70 g des obigen Reaktionsproduktes und gegen 250 g des Gemenges von salz-

sauren p-Phenetidin und Diharnstoff. Diese Werte stimmen nicht mit denen überein, die die Gleichung von Berlinerblau erfordert, wohl aber mit denen, die folgender Gleichung entsprechen:

$$3\ C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_9H_9NO_2 + 2\ C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2HCl.\end{matrix}$$

Diese Umsetzungsprodukte treten bei dem Prozesse, wenn er so langsam als möglich durchgeführt wird, oder wenn man die Reagentien in sehr verdünnter Form bei niederer Temperatur auf einander wirken lässt, fast quantitativ in den Mengenverhältnissen nach obiger Gleichung auf. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsgleichung behufs Bestätigung meiner Annahme lieferte folgende Resultate.

2,4065 g reines p-Phenetidin wurden in einer Glaskugel abgewogen. In einem dickwandigen Becherglase wurde diese Kugel unter Benzol vorsichtig zertrümmert, die Lösung in einen 100 ccm Masskolben gespült und mit Benzol bis zur Marke nachgefüllt. Aus einer Bürette wurden nun 50 ccm der Lösung, die gut gekühlt war, unter stetem Umrühren in ein in einer Kältemischung stehendes Becherglas mit Chlorkohlenoxyd in Benzol getröpfelt. Es scheidet sich salzsaures p-Phenetidin ab. Dasselbe wurde filtriert und mit verdünntem wasserfreien Äther so lange ausgewaschen, bis keine Spur Chlorkohlenoxyd in der filtrierten Flüssigkeit nachweisbar war. Das Filtrat wurde in heissen Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Es wurden gefunden 0,8225 g AgCl, die von mir angegebene Reaktionsgleichung erfordert 0,8284 g AgCl, die von Berlinerblau 0,6724 g.

Der durch mehrfache Destillation gereinigte Körper wurde analysiert:

I. 0,30675 Substanz gaben 0,1550 g Wasser und 0,7390 g Kohlensäure.

II. 0,3900 g Substanz gaben 31,75 ccm feuchten Stickstoff bei 23 ° und 748 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_9H_9NO_2$	I.	II.
C	66,26	65,69 %	
H	5,52	5,61 %	
N	8,59		9,01 %

Alle diese Angaben bestimmen das Reaktionsprodukt von Chlorkohlenoxyd auf p-Phenetidin, sofern ersteres im Überschusse ist, als

Isocyansäure-p-äthoxyphenylester

$$C_2H_5O\underset{1}{C_6}H_4\underset{4}{N} = CO$$

Derselbe Körper ist, ohne weiter charakterisiert zu werden, von Gattermann und Cantzler[1]) dargestellt worden durch Einwirkung von isocyansauren Kalium und Kupferpulver auf die wässrige Lösung eines Salzes des diazotirten p-Phenetidin. Der Körper, den Köhler[2]) durch Destillation von p-Äthoxyphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrit erhalten hat, ist weder der Isocyansäureester, noch, wie Gattermann meint, der Diharnstoff, sondern der entsprechende Isocyanursäureester.

Der Isocyansäureester ist in reinem Zustande ein farbloses, das Licht stark brechendes Öl und spezifisch schwerer als Wasser. Es hat einen charakteristisch unangenehmen Geruch, ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird der Isocyansäureester in Kohlensäure und p-Phenetidin gespalten. Dieses letztere setzt sich aber mit einem zweiten Moleküle des Isocyansäureesters zu dem Diharnstoffe um.

[1]) Ber. 25. 1086.

[2]) Journ. f. pr. Ch. 29 (2) 259.

1) $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + CO_2$

2) $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}OC_2H\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NHC_6H_4OC_2H_5\\NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}$

Die Kohlensäure wurde nachgewiesen mittelst der Kalkmilchreaktion, der Diharnstoff durch seinen Schmelzpunkt. Schneller als Wasser wirken verdünnte Säuren in der angegebenen Weise verdünnend.

Durch Einwirkung von Alkalien, ausgenommen Ammoniak, wird p-Phenetidin regeneriert.

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + 2\,KOH = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + K_2CO_3.$$

Oben wurde erwähnt, dass bei längeren Stehen des Isocyansäureesters aus demselben sich Kristalle abscheiden. In grösserer Menge entstehen dieselben beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung des Esters in Benzol und fast quantitativ, wenn man eine Acetonlösung des Esters verdunsten lässt.

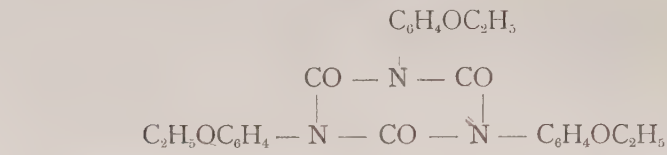
Dieser Körper kristallisiert leicht aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 201 °. Er ist unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Phenol, Eisessig, weniger in Benzol. Er destilliert unzersetzt. Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,33425 g Substanz lieferten 0,1705 g Wasser und 0,81025 g Kohlensäure.

Berechnet für $(C_9H_9NO_2)x$		Gefunden
C	66,26	66,11 %
H	5,52	5,66 %

Der Körper zeigte also dieselbe prozentische Zusammensetzung wie der Isocyansäureester, doch hatte er nicht im geringsten die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit desselben. Es mufste also eine polymere Modifikation sein, wie wir sie bei

den Isocyanverbindungen öfters beobachten, ein Isocyanursäureester von folgender Konstitution:



Tri-p-Äthoxyphenylisocyanursäureester.

Zur Verificierung dieser Annahme wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung der als Lösungsmittel dienenden Substanz. Diese Versuche wurden angestellt mit dem Apparate von Beckmann. Als Lösungsmittel diente synthetisches Phenol. Depressionskonstante = 76.

Versuche	I	II	III
Gewicht d. Lösungsmittels	25,003	25,268	25,003 g
Gewicht der Substanz	0,2655	0,1565	0,422 g
Gefrierpunkterniedrigung im Mittel	0,315 °	0,185 °	0,500 °
Gefundenes Molekulargewicht	512,06	498,04	512,80
Berechnetes Molekulargewicht		489	

Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Isocyansäureester wurde zuerst von Wurtz nachgewiesen. In seinen »Memoires sur les éthers cyaniques et cyanuriques«[1]) beschreibt er eingehend die Einwirkung von Wasser, Ammoniak, Alkali, Alkohol, Essigsäure auf den Athylester der Isocyansäure.

[1]) Ann. de chem. et de phys. 3. sér. 42. 43.

Wir haben nun die Thatsache, dass bei der Einwirkung verschiedener Reagentien auf alkylierte Harnstoffchloride dieselben Produkte entstehen, wie bei der Einwirkung derselben Reagentien auf die entsprechenden Isocyansäureester. Nur ist bei der Reaktion selbst der Unterschied, dafs bei den Harnstoffchloriden ein Atomaustausch mit dem Chlor derselben stattfindet, dafs also dieses Chlor dem Körper seine Aktivität verleiht.

Bei den Isocyansäureestern beruht die Reaktionsfähigkeit darauf, dafs die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Carbonyl leicht gesprengt werden kann. Für das Vorhandensein der Isocyansäureester ist demnach charakteristisch, dafs keine Nebenprodukte entstehen, wie aus folgenden typischen Gleichungen zu ersehen ist:

I. $RNHCOCl + MH = RNHCOM + HCl$
II. $RN = CO + MH = RNHCOM.$

Einwirkung von Ammoniak,

primären und secundären Aminen der Fettreihe und der aromatischen Reihe.

Leitet man in die Benzollösung des Isocyansäureesters trockenes Ammoniakgas ein, so scheidet sich nach einiger Zeit unter starkem Erwärmen ein kristallinischer Körper aus, der nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 183 ° hat.

Er erwies sich identisch mit dem von Berlinerblau[1]) dargestellten

[1]) D. R. P. 63 485. Kl. 12.

p-Äthoxyphenylcarbamid

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}$$

entstanden nach der Gleichung

$$C_2H_5OC_6H_4N = CO + NH_3 = C_2H_5OC_6H_4NH\,CO\,OH_2.$$

In dem Waschwasser vom Kristallbrei konnte kein Salmiak nachgewiesen werden. Dieses Salz müfste sich bilden, wenn das Ausgangsprodukt für das Carbamid das Harnstoffchlorid wäre.

Das Carbamid, das ich ein einziges Mal in grossen Kristallen erhielt, allerdings angefärbt, kristallisiert je nach der Konzentration in farblosen Blättchen oder Nädelchen. Es ist wenig löslich in kalten Wasser — 1 : 800 —, leichter in heissen — 1 : 50 —, aber leicht in ammoniakalischen Wasser. Ferner löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform.

Mit konzentrierten Alkalien zersetzt es sich in seine Komponenten, aber erst bei längeren Kochen.

Berlinerblau hatte diesen Körper, der einen aufserordentlich lang anhaftenden süfsen Geschmack besitzt, zuerst dargestellt beim Digerieren einer wässrigen Lösung eines Molekül isocyansauren Kalium mit der wässrigen Lösung eines Molekül salzsauren p-Phenetidin. Das Carbamid entsteht dann nach folgender Gleichung.[1])

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2HCl\end{matrix} + CO = NK = CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,C_6H_4OC_2H_5\end{matrix} + KCl$$

Eine weitere Darstellung dieses Körpers gelang mir beim längeren Erhitzen gleicher Teile Harnstoff und p-Phenetidin in alkoholischer Lösung. Unter starker Ammoniakentwicklung

[1]) J. Berlinerblau. Inaug. Diss.

bildet sich der Carbamid neben dem schon beschriebenen sym. Diharnstoff:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCONH_2\end{matrix} + NH_3$$

und

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH\,C_6H_4\,OC_2H_5\\NH\,C_6H_4\,OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3$$

Der Diharnstoff scheidet seiner Schwerlöslichkeit wegen sich zuerst aus der alkoholischen Lösung aus.

Quantitativ entsteht das Carbamid beim Erwärmen gleicher Teile salzsauren p-Phenetidin und Harnstoff in wässriger Lösung.

Das Carbamid wurde analysiert. Es ergaben:

I. 0,2435 g Substanz 0,1510 g Wasser und 0,6420 g Kohlensäure.

II. 0,31725 g Substanz 42,5 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 751 mm Druck.

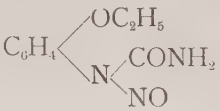
Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	60,00	60,24 %	
H	6,66	6,80 %	
N	15,55		15,83 %

Berlinerblau[1]) erhielt bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Carbamids den Niederschlag eines schön rothgefärbten kristallinischen Körper, den er als Mononitro-Derivat des Carbamid erkannte.

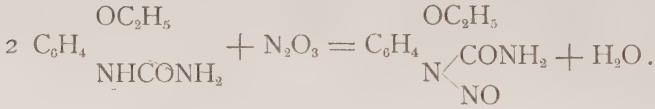
Zur Darstellung desselben verfuhr ich folgendermafsen: Ich löste das Carbamid in absoluten Alkohol und leitete in langsamen Strome unter Druck salpetrige Säure ein. Es ent-

[1]) J. Berlinerblau. Inaug. Diss.

steht zunächst ein hellgeber Niederschlag, der sich an der Luft schnell roth färbt. Dieser Niederschlag gab mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion. Der auf diese Weise erkannte Nitrosokörper konnte seiner Unbeständigkeit wegen nicht isoliert und analysiert werden. Ihm mufs aber nach bekannten Analogien [1]) die Konstitution

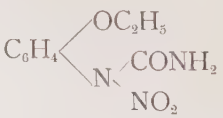


zukommen. Seine Entstehung entspricht der Gleichung



Bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure macht der gelbe Niederschlag einem rothgefärbten Platz, der sich nach dem Umkristallisieren aus viel heifsen Wasser als Mononitro p-Äthoxyphenylcarbamid erwies.

Die Stellung der Nitrogruppe ist von Berlinerblau nicht angegeben worden. Der Nitrokörper kann natürlich nur aus dem Nitrosokörper entstanden gedacht werden, indem die Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydiert wird. Ihm kommt demnach die Konstitution zu



Der Nitrokörper wurde analysiert:

I. 0,34225 g Substanz gaben 0,1515 g Wasser und 0,6070 g Kohlensäure.

[1]) Ber. 22. Ref. 670. — Fischer. Ann. 199. 284. — v. Zotta. Ann. 179. 101.

II. 0,18775 g Substanz gaben 29,5 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 754 mm Druck.

III. 0,2923 g Substanz gaben 46,5 ccm feuchten Stickstoff bei 8,3° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,00	48,3 %		
H	4,88	4,91 %		
N	18,66		18,55	18,79 %

Dieser Nitrokörper ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in viel heifsem Wasser, heifsem Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Benzol. Er hat keinen süfsen Geschmack mehr und kristallisiert in glänzend rhombischen Blättchen von rothorange Farbe, die bei 195° schmelzen.

Bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure tritt eine tiefere Zersetzung ein, indem Kohlensäure und Ammoniak abgespalten worden.

In ähnlicher Weise wie Ammoniak bilden auch primäre und sekundäre Amine der Fettreihe mit dem Isocyansäureester zusammengesetzte Harnstoffe.

Mit Methylamin, das quantitativ in den Prozefs eingeführt wurde, indem ich die berechnete Menge seines salzsauren Salzes durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge zersetzte und das Gas in die abgekühlte Lösung des Isocyansäureesters in Benzol leitete, bildete derselbe ein Monomethylderivat des p-Äthoxylphenylharnstoff. Dieses hat die Formel

$$CO\begin{<}NHC_6H_4OC_2H_5\\NHCH_3\end{.}$$

und entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{<}OC_2H_5\\N=CO\end{.} + NH_2CH_3 = C_6H_4\begin{<}OC_2H_5\\NHCONHCH_3\end{.}$$

Dieser Körper ist leichter löslich in heifsem Wasser — 1 : 25 —, kaltem Wasser — 1 : 440 — und verdünntem Alkohol als der vorher beschriebene Harnstoff, ferner leicht löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Sein Geschmack ist entschieden süfser als der des einfachen Harnstoffs. Er kristallisiert in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 135°. In seinen Reaktionen verhält er sich ebenso wie der einfache Harnstoff.

Bei einer Analyse ergaben 0,18775 g Substanz 0,13055 g Wasser und 0,41715 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 61,85	62,05 %
H 7,22	7,27 %

Es lag nun der Gedanke nahe, dafs der süfse Geschmack bei den Homologen des p-Äthoxyphenylcarbamid zunehmen würde, ebenso wie die leichtere Löslichkeit in Wasser. — Wäre dies der Fall, dann liefse sich ein Süfsstoff darstellen aus einem Gemisch von p-Äthoxyphenylcarbamid und dessen Homologen, der sich von dem reinen Carbamid durch süfseren Geschmack und leichtere Löslichkeit auszeichnen würde. Technisch würde diese Darstellung sehr billig mit den bei der Destillation der Rübenzuckermelassen entstehenden Aminen zu bewerkstelligen sein.

Im Verlaufe dieser Annahme wurde der

sym. p-Äthoxyphenyläthyl-Harnstoff

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_4OC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}$$

dargestellt auf dieselbe Weise wie der Methylkörper.

Er ist leicht löslich in verdünntem Alkohol, löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Er bildet

nicht gut ausgeprägte Kristalle, die bei 138° schmelzen und schmeckt nicht süfs.

Bei einer Verbrennung lieferten 0,2315 g Substanz 0,1615 g Wasser und 0,53625 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 63,46	63,60 %
H 7,69	7,75 %

Als Vertreter sekundärer Amine wählte ich Dimethylamin. Der mit dem Isocyansäureester entstehende Harnstoff ist isomer dem monoäthylierten und schmeckt wie jener nicht süfs, ist aber in Wasser leichter löslich und kristallisiert aus einer gesättigten Lösung gut aus. Die filzigen Kristalle schmelzen bei 122°. Alle die Harnstoffe geben dieselben Reaktionen wie das anfangs beschriebene p-Äthoxyphenylcarbamid.

Bei einer Elementaranalyse gaben 0,3112 g Substanz 0,2195 g Wasser und 0,7225 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 63,46	63,31 %
H 7,69	7,83 %

Mit tertiären Aminen reagiert der Isocyansäureester nicht.

Mit primären und sekundären Aminen der aromatischen Reihe tritt der Isocyansäureester in analoger Weise zusammen. Beim Lösen desselben Anilin entsteht unter Wärmentwicklung das

p-Äthoxyphenylcarbaminsäureanilid

oder nach anderer Schreibweise

sym. Phenyl-p-Äthoxyphenylcarbamid

nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCONHC_6H_5\end{matrix}$$

Der Körper ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform. Aus heifsem, verdünnten

Alkohol kristallisiert er in weifsen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Auch dieser Körper schmeckt nicht süfs. Beim Kochen mit Alkalien spaltet er sich unter Kohlensäureentwicklung in p-Phenetidin und Anilin.

Eine Analyse ergab folgende Werte: 0,2540 g Substanz lieferten 0,1490 g Wasser und 0,65725 g Kohlensäure.

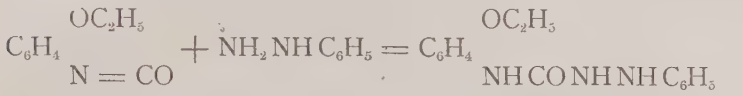
Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	70,31	70,55
H	6,25	6,52

Natürlich verbinden sich in ganz derselben Weise die Ester der Amidophenole mit dem Isocyansäureester. Mit p-Phenetidin entsteht der schon öfters genannte Diharnstoff. Durch diese Reaktion erklärt sich das Auftreten dieses Körpers bei der Darstellung des Isocyansäureesters. Es wirkt nämlich das frisch einfliefsende p-Phenetidin auf den schon gebildeten Isocyansäureester ein. Diese Einwirkung kann verhindert werden, wenn man, wie schon a. a. O. gesagt, bei einer so niederen Temperatur arbeitet, dafs die Reaktion nicht eingeleitet werden kann.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Obwohl die Basicizität der Hydrazine der Benzolreihe nicht so grofs ist wie die der Fettverbindungen, dafs sie also nicht wie jene 2 Äquivalente Säuren zu binden vermögen, so war doch nicht vorauszusetzen, dafs bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den gegen Amid- und Imidgruppen so leicht reagierenden Isocyansäureester der an den Benzolkern gebundene Theil des Diamins unwirksam bleiben würde.

Löst man den Isocyansäureester unter Erwärmen in Phenylhydrazin auf, so tritt jedoch nur das freie Amin des letzteren in Reaktion gemäfs der Gleichung



Das Phenylhydrazin zeigt sich hier ebenfalls als einbasisch. Es bildet das

p-Äthoxyphenylcarbaminsäurehydrazid

Dieser Körper ist löslich in heifsem Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Die aus Alkohol erhaltenen weifsen filzigen Nadeln färben sich leicht braun und schmelzen bei 163°. In konzentrierter Mineralsäure löste er sich mit dunkelvioletter Farbe, ein Zeichen, dafs Spaltung in p-Phenetidin eingetreten ist.

Bei einer Analyse ergaben 0,2465 g Substanz 0,0890 g Wasser und 0,3575 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O_2$		Gefunden
C	66,42	66,47 %
H	6,27	6,75 %

Einwirkung von Alkohol und Phenol.

Die Lösung des Isocyansäureesters in Benzol wurde mit einem Ueberschusse von Äthylalkohol digeriert. Die vor sich gehende Reaktion konnte an einem schwachen Farbenwechsel erkannt werden. Die ursprünglich rothgelbe Lösung ging in

eine milchig weifse über. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand in heifsen 60 % Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten kristallisiert der neue Körper in schönen weifsen Blättchen aus, die sich an der Luft leicht rosa anfärben und bei 62 ° schmelzen. Das Reaktionsprodukt erwies sich als

p-Äthoxyphenylcarbaminsäureäthylester

$$C_2H_5OC_6H_4NHCOOC_2H_5$$

entstanden nach der Gleichung

$$C_2H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + OHC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$$ [1])

Die Spaltung der doppelten Kettung im Isocyansäureester wird also bewirkt, indem der Hydroxylwasserstoff des Alkohols an den Stickstoff tritt und der Alkoholrest an das Carbonyl.

Bei einer Analyse ergaben 0,1520 g Substanz 0,1045 g Wasser und 0,35280 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_3$		Gefunden
C	63,15	63,29 %
H	7,17	7,63 %

Beim Kochen des Carbaminsäureesters mit alkoholischer Kalilauge wird derselbe in p-Phenetidin, Alkohol und Kohlensäure gespalten.

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix} + 2\,KOH = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5OH = K_2CO_3$$

Denselben Körper stellte Köhler [2]) dar beim Mischen gleicher Moleküle Chlorkohlensäureäthylester und p-Phenetidin.

$$CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NHC_6H_4OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}OC_1H_5\\NH_2HCl\end{matrix}$$

[1]) Vergl. Würtz, Ann. de chem. et de phys.
[2]) Köhler, Inaug. Diss.

Die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf den Carbaminsäureester konnten aus Mangel an Zeit und Material nicht genau untersucht werden. Wahrscheinlich bildet sich das entsprechende Harnstoffchlorid.

$$CO\begin{matrix}Cl\\ NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}.$$

Mit Phenol kondensiert sich der Isocyansäureester in analoger Weise wie mit dem Äthylalkohol. Es bildet sich

p-Äthoxyphenylcarbaminsäurephenylester

$$OC_2H_5C_6H_4NHCOOC_6H_5.$$

Er entsteht, wenn man zu der konzentrierten Lösung des Isocyansäureesters in Benzol die quantitative Menge Phenol bringt, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ N=CO\end{matrix} + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ NHCO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Aus der angewärmten Lösung wird beim Erkalten ein dunkelgefärbter Kristallbrei erhalten, der in Pyridinlösung nach dem Aufkochen mit Thierkohle leicht zu reinigen ist. Der Körper kristallisiert gut aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Pyridin. Die derben weifsen Nadeln schmelzen bei 223°.

Der Ester ist in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther und heifsen Alkohol leicht löslich. Bei einer Analyse lieferte 0,2205 g Substanz 0,1200 g Wasser und 0,56775 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_3$		Gefunden
C	70,04	69,99 %
H	5,83	6,05 %

Die Reaktionen der Phenylverbindung sind denen der Äthylverbindung entsprechend.

Einwirkung von Säuren der Fettreihe und der aromatischen Reihe.

Alkohole und Säuren haben die Hydroxylgruppe gemeinsam und bei beiden ist es der Wasserstoff derselben, der die doppelte Bindung im Isocyansäureester löst. Es schien also von vornherein, dafs bei der Einwirkung organischer Säuren auf den Isocyansäureester sich Kondensationen in dem Sinne abspielen würden, dafs der Wasserstoff des Carboxyl an den Stickstoff tritt unter Bildung eines Anhydrid von der allgem. Form , also eines Carbaminsäurecarbonsäureanhydrid.

Die Bildung dieses Körpers geht wahrscheinlich auch vor sich, aber sie ist intermediär. Die leicht dissocierende Carbaminsäure, die in freiem Zustande ja nicht besteht, kann auch kein Anhydrid bilden. Es spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht ein sekundäres Säureamid, in welchem ein Amidwasserstoff durch den Phenolester ersetzt ist. Der neue Körper hat dann die allgemeine Form $C_2H_5OC_6H_4NHCOR$.

Bequemer können die Körper dieser Art als Abkömmlinge des p-Phenetidin betrachtet werden, indem ein Wasserstoff das Amid durch ein Säureradikal ersetzt ist.

Zur Darstellung des acetylierten p-Phenetidin, das in der Medizin unter dem Namen Phenacetin als Antipyreticum Anwendung findet, wurde der Isocyansäureester in Eisessig gelöst und kurze Zeit aufgekocht. Nach ca. 2 Stunden scheidet sich das Condensationsprodukt aus. Nach dem Umkristallisiren aus heifsem Alkohol wird es in weifsen Nadeln erhalten, die bei 135° schmelzen.

Dem

Acetyl-p-Phenetidin

kommt die Konstitution zu

$$C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_3.$$

Seine Endstehung formuliert sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + CH_3COOH = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOOCOCH_3\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOOCOCH_3\end{matrix} = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCCH.\end{matrix}$$

Bei einer Analyse lieferten 0,2715 g Substanz 0,2835 g Wasser und 0,6640 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	67,04	66,64 %
H	7,25	7,5 %

Acetyl p-Phenetidin ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Als echtes Säureamid reagiert es heftig gegen Phosphorpantachlorid, der Sauerstoff der Acetylgruppe wird durch zwei Atome Chlor ersetzt. Beim Kochen mit Alkali wird es in p-Phenetidin und Essigsäure zersetzt.

Weniger leicht gelingt die Darstellung der analogen Benzoylverbindung. Bringt man zu der Benzollösung des Isocyansäureesters die berechnete Menge Benzoesäure, so erhält man nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler eine Lösung, aus der das gewünschte Produkt nach tagelanger Fortsetzung der Einwirkung in geringer Menge und schlecht kristallisiert ausfällt.

Zweckmäfsiger wird reiner Isocyansäureester mit Benzoesäure in einem Kolben eine halbe Stunde lang auf 150° erhitzt. Man bemerkt ein Aufschäumen der Masse, verursacht

durch die ausgestofsene Kohlensäure. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer dunkelgefärbten Schmelze, die gepulvert, mit verdünnter Natronlauge digeriert und angewärmt wurde. Auf diese Weise gelingt es, die nicht in Reaktion getretene Benzoesäure in ihr leicht lösliches Natronsalz zu verwandeln, ohne die Benzoylverbindung zu verseifen. Nach dem Absaugen der Lösung wurde der Rückstand mit heifsem Wasser gewaschen und in heifsen Alkohol aufgenommen. Die schwarze Lösung konnte durch Kochen mit Thierkohle nicht entfärbt werden. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Alkohol wird das Benzoyl p-Phenetidin in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 166° erhalten.

Benzoyl-p-Phenetidin

$$C_2H_5OC_6H_4NHCOC_2H_5$$

entsteht nach den Gleichungen

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + C_6H_5COOH = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOOCOC_6H_5\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOOCOC_6H_5\end{matrix} = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix}$$

Bei einer Analyse lieferten 0,2995 g Substanz 0,16425 g Wasser und 0,81895 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$		Gefunden
C	74,7	74,45 %
H	6,22	6,12 %

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und heifsem Alkohol und verhält sich in seinen Reaktionen genau so wie die Acetylverbindung.

Einwirkung von Aldehyden der Fettreihe und der aromatischen Reihe und Ketonen.

Mit dem Isocyansäureester gehen Aldehyde ebenfalls kristallinische Verbindungen ein. Bei den Aldehyden ist der Sauerstoff des Aldehydkopfes — $C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ dasjenige Element, das die Kondensationsfähigkeit dieser Körper hervorbringt. Es schien nun sehr wahrscheinlich, dafs dieser Sauerstoff an das Carbonyl des Isocyansäureesters tritt, dann müfste aber auch unter Kohlensäureabspaltung der Aldehydwasserstoff an den Stickstoff treten, vorausgesetzt, dass Molekül auf Molekül wirkt.

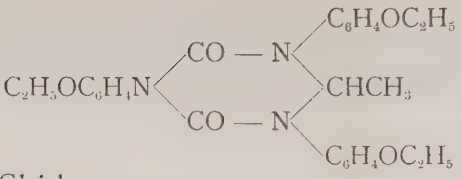
$$CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + CO = NC_6H_4OC_2H_2 = CO_2 + CH_3C-NHC_4H_4OC_2H_5$$

Ein solcher Körper ist aber unmöglich, da dann am Aldehydkohlenstoff zwei Valenzen ungesättigt wären.

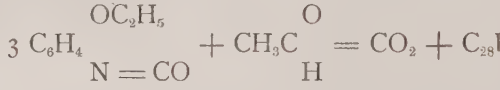
Es scheinen vielmehr drei Moleküle Isocyansäureester mit einem Molekül Aldehyd sich in der Weise zu vereinigen, dafs durch den Aldehyd Sauerstoff aus einem Molekül Isocyansäureester Kohlensäure abgespalten wird und die vier frei werdenden Valenzen, zwei am Stickstoff des Isocyansäureesters, zwei am Kohlenstoff des Aldehyd, zwei weitere Moleküle Isocyansäureester unter Sprengung der doppelten Kettung derselben binden. Es entsteht dann ein Biuret, in welchem je ein Wasserstoffatom der endständigen Amidgruppen durch den zweiwertigen Aldehydrest ersetzt ist, wodurch Ringschliessung eintritt.

Mit Acetaldehyd entsteht demnach

Äthyliden-Tri-p-Äthoxylphenyl-Biuret



nach der Gleichung

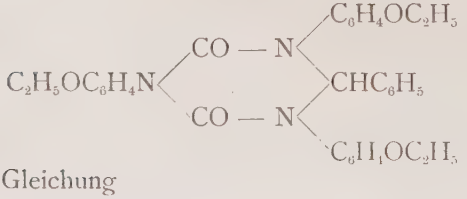


Dieser Körper ist wenig löslich in Alkohol, kristallisiert hieraus in weifsen Nadeln, die unter Zersetzung bei ungefähr 227° schmelzen. Bei einer Analyse gaben 0,1820 g Substanz 0,1140 g Wasser und 0,5495 g Kohlensäure.

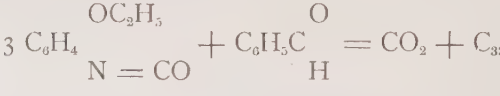
Berechnet für $C_{28}H_{31}N_3O_5$	Gefunden
C 68,71	68,84 %
H 6,34	6,89 %

In derselben Weise kondensiert sich Benzaldehyd mit dem Isocyansäureester. Es entsteht

Benzyliden-Tri-p-Äthoxyphenyl-Biuret



nach der Gleichung



Dieser Körper ist ebenfalls wenig löslich in Alkohol, leichter in Pyridin. Er wird erhalten in filzigen Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 230° zersetzen. Eine Verbrennung von 0,4495 g Substanz lieferte 0,2515 g Wasser und 1,1795 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{33}H_{33}N_3O_5$	Gefunden
C 71,87	71,63 %
H 5,99	5,97 %

Im allgemeinen reagieren Ketone nicht gegen den Isocyansäureester. Wir haben schon gesehen, dafs das einfachste Keton — Aceton — nur die Polymerisation beschleunigt. Doch findet mit der einfachsten Ketonsäure, dem Acetessigester, eine Reaktion statt.

Wenn man annimmt, dafs diese Verbindung in ihrer Pseudoform als β-Oxycrotonsäureester $CH_3COH = CHCOOC_2H_5$ auftritt, so lagert sich unter Kohlensäureabspaltung der Wasserstoff der Gruppe COH an den Stickstoff nach folgender Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N = CO\end{matrix} + CH_3COH = CHCO_2C_2H_5 = CO_2 + C_2H_5OC_6H_4NHC\begin{matrix}CH_3\\CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Wir erhalten den

β-p-Phenetol-Amidocrotonsäureäthylester

von der Konstitution

$$\begin{matrix}CH_3\\CH - NH - C_6H_4OC_2H_5\\\|\\CH - COOC_2H_5\end{matrix}$$

Eine Analyse bewahrheitete dies. Es ergaben 0,15225 g Substanz 0,10875 g Wasser und 0,3745 g Kohlensäure.

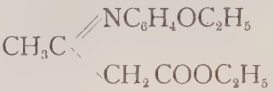
Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_3$	Gefunden
C 67,47	67,07 %
H 7,63	7,9 %

Der β-p-Phenetol-Amidocrotonsäureester kristallisiert aus Alkohol in weifsen Nadeln, die bei 225° schmelzen.

In jüngster Zeit wurde die Darstellung eines p-Phenetidylcrotonsäureesters[1]) bekannt durch Erhitzen von Acetessigester mit p-Phenetidin. Es handelt sich hier um einen Isomeriefall, der durch die Arbeiten von Möhlau[2]) u. A. seine Bestätigung findet.

Da bei der Einwirkung von Acetessigester auf den Isocyansäureester ersterer in Pseudoform wirken muss, so liegt nahe, dass das vorhin erwähnte Isomere entstanden ist, wenn der Acetessigester seine Ketonform behält.

Ihm müsste dann folgende Formel zukommen:



Einwirkung von metallischen Natrium.

Läfst man auf eine Lösung des Isocyansäureesters in wasserfreien Äther feingeschnittenes metallisches Natrium einwirken und unterstützt die Reaktion durch Erhitzen, so scheidet sich ein weifser mikrokristallinischer Körper aus, der in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Er ist ausserordentlich hygroskopisch. Das hygroskopische Wasser zeigt alkalische Reaktion. Beim Digerieren mit Wasser wird er zersetzt. Intensiver und schneller geht die Zersetzung durch verdünnte Säuren vor sich. Der Körper schmilzt nicht, doch bemerkt man, dass er sich beim Erhitzen zuerst schwärzt und dann blendend weiss erscheint, während das Volumen

[1]) D. R. P. 76798. Kl. 12. v. 26. I. 94.

[2]) Möhlau, Ber. 27. 3376. Precht, Ber. 11. 1193. Duisberg, Ann. 213. 166. Collie, Ann. 226, 296. Knekert, Ber. 18. 618.

kleiner wird. Der Rückstand ist in Wasser löslich und schäumt mit Salzsäure auf.

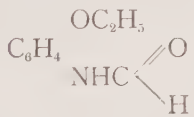
Die Art der Entstehung dieses Körpers und seine Reaktionen lassen darauf schliessen, dass durch die Einwirkung von Natrium auf den Isocyansäureester eine Dinatriumverbindung des letzteren entstanden ist und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N-CO\end{matrix} + Na_2 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NNa-CONa\end{matrix}.$$

Mehrere Natriumbestimmungen des Körpers ergaben gegen die berechnete Menge bis zu 5 % Natrium zu viel, da er eben ausserordentlich hygroskopisch ist und das von vornherein mitgebildete Natriumhydrat sich nicht entfernen lässt.

Gegen Salzsäure reagiert er heftig. Es entsteht ein Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol alle Reaktionen der Aldehyde zeigt. In alkoholischer Lösung scheidet er aus ammoniakalischer Silberlösung bei anhaltendem Kochen metallischer Silber in Form eines Silberspiegels ab. Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung erstarrt er mit diesem zu einer weissen kristallinischen Verbindung und endlich färbt er eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung beim Kochen violett.

Der Körper muss demnach den Aldehydkopf besitzen, es kommt ihm dann folgende Struktur zu:



Seine Entstehung formuliert sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NNa-CONa\end{matrix} + 2\,HCl = 2\,NaCl + C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOH\end{matrix}$$

In dieser gegebenen Gestalt ist der Körper ein Derivat des Formamid NH_2COH

p-Äthoxyphenylformamid.

Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und kristallisiert daraus in glänzend weissen Nadeln, die bei 226° schmelzen. Bei einer Analyse lieferten 0,1905 g Substanz 0,1170 g Wasser und 0,45575 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden
C 65,45	65,21 %
H 6,06	6,82 %

Seinen Charakter als Aldehyd zeigt der Körper weiter in der Fähigkeit, mit Phenylhydrazin einen kristallinischen Körper zu bilden, der einem Hydrazon entspricht.

Dieser Körper lässt sich ferner als

Formyl-p-Phenetidin

ansehen. Aus dieser Anschauung resultiert eine zweite einfachere Darstellungsweise.

Beim Erhitzen mit Ameisensäure spaltet der Isocyansäureester Kohlensäure ab und es entsteht das durch Schmelzpunkt, Analyse und Reaktionen konstatierte Aldehyd

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N=CO\end{matrix} + HCOOH = C_6H_6\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOH\end{matrix} + CO_2$$

Man kann bekanntlich der Ameisensäure die Konstitution eines Aldehyd geben

$$HCOOH \longrightarrow OHC\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

In dieser letzteren Form kann sowohl das Hydroxyl als auch der Aldehydkopf auf den Isocyansäureester einwirken.

Durch die vorhergehende Reaktion ist demnach konstatiert worden, dass die Kondensationsfähigkeit des Isocyansäureesters gegen Säuren eine grössere als gegen Aldehyde ist.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Ein höchst interessantes Produkt wurde erhalten, als ich auf den Isocyansäureester längere Zeit gasförmige trockne Salzsäure einwirken liess.

Diese Reaktion ist schon früher an isocyansauren Salzen und Estern durchgeführt worden, ohne dass das erhaltene Produkt seinem eigentlichen Wesen nach erkannt worden wäre.

So erhielt Wöhler[1]) beim Leiten von trocknem Salzsäuregas über trocknes isocyansaures Kalium ein Liquidum, dessen Chlorgehalt einem Harnstoffchlorid entsprach. Er hat dessen Konstitution nicht aufgeklärt, sondern nur die beiden möglichen Formen derselben aufgestellt:

$$\text{I. } C_2N_2O + 2\,HCl, \quad \text{II. } C_2N_2Cl_2,\ 2\,HO$$

oder nach heutiger Schreibweise für

$$\text{I. } CONH,\ HCl, \quad \text{für II. } ClCONH_2.$$

Wöhler hielt die Existenz beider Formen für möglich, er hielt sie aber für tautomer.

Später haben Habich und Limpricht[2]) dieselbe Reaktion mit dem Äthylcarbimid durchgeführt. Sie neigten der Ansicht zu, dass der hierbei resultierende Körper die Kon-

[1]) Ann. 45. 357.
[2]) Ann. 109. 107.

stitution $\begin{matrix} C_2H_2 \\ H \\ Cl \end{matrix} \rangle N = CO$ habe. Einen Beweis brachten sie nicht hierfür.

Endlich war es Gattermann[1]), der sich mit den einschlägigen Reaktionen beschäftigte. Er stellte das Harnstoffchlorid, wie schon gesagt, beim Leiten von Chlorkohlenoxyd über Salmiak bei einer Temperatur von 400° dar. Über die Konstitution dieses Harnstoffchlorids und seiner Homologen spricht er sich nun folgendermaſsen aus:

»Was schlieſslich die Konstitution des Harnstoffchlorid anbelangt, so bieten sich 2 Möglichkeiten. Es könnten, wie es Habich und Hentschel angenommen haben, der Isocyansäure selbst, sowie ihren Estern, noch schwach basische Eigenschaften zukommen, so dass die vorliegenden Körper Verbindungen wären, die dadurch etwa zu Stande gekommen sein können, dass der Stickstoff fünfwertig geworden ist, und dass an seine beiden Affinitäten die Elemente der Salzsäure getreten sind, z. B. $CO = N \begin{cases} C_2H_5 \\ H \\ Cl \end{cases}$. Allein diese Annahme ist sehr wenig wahrscheinlich, da einerseits die physikalischen Eigenschaften einer derartigen Verbindung aller Analogie noch wohl andere sein müssten. —

Da sich die Harnstoffchloride bei allen Reaktionen durchaus als echte Säurechloride verhalten, so müssen wir annehmen, dass sie auch die den Säurechloriden charakteristische Gruppe $- C \begin{cases} \parallel O \\ Cl \end{cases}$ enthalten, und das angenommen, bleibt uns nichts weiter übrig, als die noch fehlenden Atome in Form einer Amid oder substituierten Amidgruppe einzuführen, so dass

[1]) Ann. 244. 37—72.

dem Harnstoffchloride die schon oben von uns angenommene Formel $NH_2CO\,Cl$ zuzuschreiben ist.«

Hiernach hält Gattermann seine Harnstoffchloride für identisch mit den Salzsäurekondensationen, die von Wöhler und Habich und Limpricht dargestellt wurden. Er verneint die Existenz eines Körpers von der von Habich und Limpricht aufgestellten Struktur.

Ich verfuhr nun zur Durchführung der Reaktion folgendermafsen. Ich leitete in starkem Strome trocknes Salzsäuregas unter Kühlung in die wasserfreie Benzollösung des Isocyansäureesters ein. Es schied sich bald ein weisser kristallinischer Niederschlag ab. Die Menge desselben wurde erheblicher, nachdem ich die im Benzol gelöste Salzsäure durch tagelanges Durchleiten eines Wasserstoffstromes entfernt hatte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen.

Beim Digerieren mit Wasser, ebenso in der Hitze spaltet der Körper Salzsäure ab.

Ich führte eine Chlorbestimmung aus. Es ergaben 0,1465 g Substanz 0,1107 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_9H_{10}NO_2Cl$	Gefunden
Cl 17,79	18,70 %

Der zu hoch gefundene Chlorgehalt kommt daher, dass dem Körper, der zur Analyse nicht weiter gereinigt wurde, noch eine Spur freier Salzsäure angehaftet hat.

Diese Analyse bewies nur, dass thatsächlich eine Reaktion stattgefunden hatte, die Art derselben sollte durch folgende Untersuchung klargelegt werden.

Wie Gattermann [1]) gezeigt hat, reagieren alkylierte Harnstoffchloride mit Alkohol in der Weise, dafs neben alkylierten Carbaminsäureestern Chloralkyle gebildet wurden. Ich

1) Ber. 21. Ref. 293.

machte nun an meinem durch Einwirkung von Salzsäure auf den Isocyansäureester entstandenen Körper folgende Beobachtung. Ich erhitzte denselben im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 80°. In dem abgekühlten Rohr bemerkte ich dann in dunkelblau gefärbter Lösung prachtvolle wenig angefärbte Kristalle. Beim Erwärmen der Rohrspitze entwich nun aber nicht ein Gas Chloräthyl, sondern die erweichte Stelle fiel ein. Es muss also im Innern des Rohres ein Unterdruck geherrscht haben. Dieser Unterdruck ist aber nur möglich, wenn durch die Reaktion eine Verminderung des Volumen stattgefunden hat.

Diese Volumenverminderung aber kann nur stattgefunden haben, wenn ein Theil des Alkohol additionell zur Salzsäurekondensation getreten ist. Eine solche Umlagerung ist unmöglich, wenn mein Körper die Form eines Harnstoffchlorid hätte. Sie ist aber möglich, wenn in dem neuen Körper die zu Anlagerungen solcher Art geneigter Gruppe $CO=N-$ noch unberührt vorhanden ist, wenn ihm die Struktur zukommt, die Habich und Limpricht für ihre auf ähnliche Weise erhaltene Salzsäure-Isocyansäureäthylesterkondensation, die sie salzsauren Isocyansäureester nannten, aufgestellt haben.

Ich habe meinen Körper als Hydrochlorid bezeichnet, er ist demnach

Isocyansäure-p-Äthoxyphenylesterhydrochlorid

$$C=N\begin{cases}C_6H_4OC_2H_5\\ C\\ Cl\end{cases}$$

entstanden nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ N=CO\end{matrix} + HCl = C_9H_{10}NO_2Cl\,.$$

Das mit Alkohol aus diesem Hydrochlorid erhaltene Produkt ist das

p-Äthoxyphenyl-Carbaminsäureäthylester-hydrochlorid

$$C_2H_5OC_6H_4 - NH - COOC_2H_5$$
$$\diagup \quad \diagdown$$
$$H \quad Cl$$

entstanden nach der Gleichung

$$C_9H_{10}NO_2Cl + C_2H_5OH = C_{11}H_{16}NO_3Cl.$$

Bei einer Chlorbestimmung ergaben 0,4665 g Substanz 0,28125 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{11}H_{16}NO_3Cl$	Gefunden
Cl 14,46	14,9 %

Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen und spaltet ebenfalls beim Digerieren mit Wasser Salzsäure ab.

Der Grund, dass ich diese Körper Hydrochloride nannte, ist folgender. Ich habe gefunden, dass nicht nur Chlorwasserstoff und die übrigen Hologenwasserstoffe in der beschriebenen Weise auf die Isocyansäureester einwirken, sondern auch Substitutionsprodukte derselben z. B. Acetylchlorid; dass also bei dieser Reaktion keine einfache Satzbildung vor sich geht, die Bezeichnung »salzsaure Isocyansäureester« also ungenau ist.